

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-031962

(43)Date of publication of application : 06.02.2001

(51)Int.Cl.

C09K 11/06  
H05B 33/14

(21)Application number : 11-208651

(71)Applicant : NIPPON TELEGR & TELEPH  
CORP <NTT>

(22)Date of filing : 23.07.1999

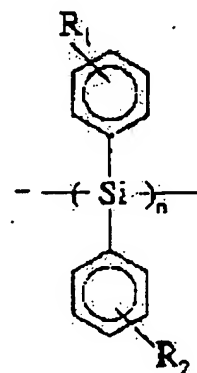
(72)Inventor : HOSHINO SATOSHI  
EHATA KEISUKE  
FURUKAWA KAZUAKI

## (54) LUMINESCENT MATERIAL AND ELECTROLUMINESCENT ELEMENT PREPARED BY USING SAME

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a luminescent material which realizes various characteristics, such as high external quantum efficiency and low threshold voltage, at a high reproducibility by using a component which comprises a polysilane having a specific structure and has a specified number average mol.wt. or lower as the main ingredient.

**SOLUTION:** This luminescent material is a polysilane represented by the formula and of which the main part, preferably 70% or higher, has a number average mol.wt. of 8,000 or lower. In the formula, n is 1 or higher; and R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> are each H, alkyl, or alkoxy provided they are not simultaneously H. An electroluminescent element comprises a hole injection electrode, an electron injection electrode, and a luminescent layer formed between the hole and electron injection electrodes, and preferably, the luminescent layer comprises this luminescent material. The mol.wt. distribution of a luminescent material having a structure represented by the formula can be arbitrarily set by adjusting the polymerization temperature, polymerization time, polymerization catalyst concentration, etc., in preparing the polymer, by mixing a low-mol.-wt. component and a high-mol.-wt. component of a polymer after the preparation, or by adjusting the fractionation, reprecipitation, etc., of the polymer.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the

examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-031962

(43)Date of publication of application : 06.02.2001

(51)Int.Cl.

C09K 11/06

H05B 33/14

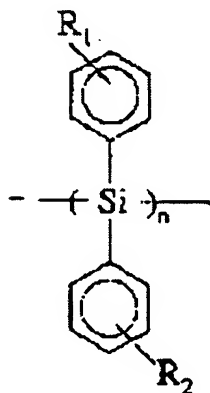
(21)Application number : 11-208651

(71)Applicant : NIPPON TELEGR &  
TELEPH CORP <NTT>

(22)Date of filing : 23.07.1999

(72)Inventor : HOSHINO SATOSHI  
EHATA KEISUKE  
FURUKAWA KAZUAKI

## (54) LUMINESCENT MATERIAL AND ELECTROLUMINESCENT ELEMENT PREPARED BY USING SAME



### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a luminescent material which realizes various characteristics, such as high external quantum efficiency and low threshold voltage, at a high reproducibility by using a component which comprises a polysilane having a specific structure and has a specified number average mol.wt. or lower as the main ingredient.

**SOLUTION:** This luminescent material is a polysilane represented by the formula and of which the main part, preferably 70% or higher, has a number average mol.wt. of 8,000 or lower. In the formula, n is 1 or higher; and R1 and R2 are each H, alkyl, or alkoxy provided they are not simultaneously H. An electroluminescent element comprises a hole injection electrode, an electron injection electrode, and a luminescent layer formed between the hole and electron injection electrodes, and preferably, the luminescent layer

comprises this luminescent material. The mol.wt. distribution of a luminescent material having a structure represented by the formula can be arbitrarily set by adjusting the polymerization temperature, polymerization time, polymerization catalyst concentration, etc., in preparing the polymer, by mixing a low-mol.-wt. component and a high-mol.-wt. component of a polymer after the preparation, or by adjusting the fractionation, reprecipitation, etc., of the polymer.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-31962

(P2001-31962A)

(43) 公開日 平成13年2月6日(2001.2.6)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード(参考)
C 0 9 K 11/06	6 8 0	C 0 9 K 11/06	6 8 0 3 K 0 0 7
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平11-208651

(22) 出願日 平成11年7月23日(1999.7.23)

(71) 出願人 000004226

日本電信電話株式会社

東京都千代田区大手町二丁目3番1号

(72) 発明者 星野 聡

東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日

本電信電話株式会社内

(72) 発明者 江幡 啓介

東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日

本電信電話株式会社内

(74) 代理人 100078499

弁理士 光石 俊郎 (外2名)

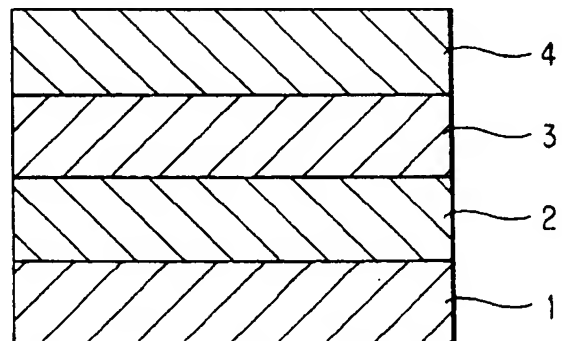
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 発光材料およびこれを利用する電界発光素子

(57) 【要約】

【課題】 高外部量子効率や低閾値電圧などの各種特性を高再現性で発現させることができる発光材料およびこれを利用する電界発光素子を提供する。

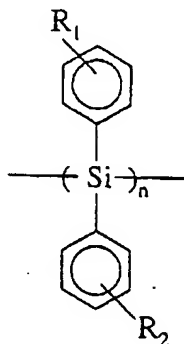
【解決手段】 数平均分子量が8000以下の成分を70%以上含有したポリビスp-n-ブチルフェニルシランからなる発光材料を発光層3に用いて電界発光素子を構成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の化学式で表される構造を有すると共に、数平均分子量が8000以下の成分を主成分としていることを特徴とする発光材料。

## 【化1】



なお、 $n$ は1以上の正数であり、 $R_1$  および  $R_2$  は水素、アルキル基、アルコキシ基を示す。ただし、 $R_1$  と  $R_2$  とが同時に水素であることはない。

【請求項2】 請求項1に記載の発光材料において、数平均分子量が8000以下の成分を70%以上含有していることを特徴とする発光材料。

【請求項3】 正孔注入電極と、電子注入電極と、前記正孔注入電極と前記電子注入電極との間に設けられる発光層とを備えてなる電界発光素子において、前記発光層が請求項1または2に記載の発光材料からなることを特徴とする電界発光素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、発光材料およびこれを利用する電界発光素子に関し、更に詳しくは、近紫外や紫外などの短波長帯の光を室温で発するものに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 マルチメディア技術の発展に伴い、取り扱う情報量の急激な増大に対応するため、光記録媒体へ高密度で光記録できるようにすることが強く望まれている。このため、近紫外や紫外などの短波長帯の光を発する小型の発光素子の開発が活発に行われている（光記憶媒体の記憶容量は書き込み用光源の波長の二乗に反比例して増加するため。）。特に、ハイビジョン等の録画再生には、現在の数倍以上の記録密度が必要とされることから、これを実現する430nm以下の波長を発光可能な全固体小型短波長発光素子が強く望まれている。さらに、この全固体小型短波長発光素子は、可視光の発光色素の励起用光源として利用できるため、カラーディスプレイ用のバックライトとしても有用である。このような全固体小型短波長発光素子が有機化合物を利用した電界発光（EL）素子により実現できると、真空蒸着等で容易に作製できる数百nmの厚さの有機超薄膜を利用して

10V程度の比較的低い直流電圧で効率のよい電気-光変換を行うことができることから、大面積の薄型フラットパネルディスプレイなどを安価に提供することができるようになる。

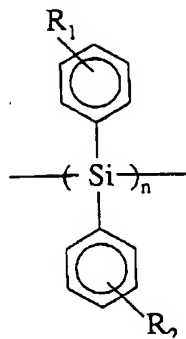
【0003】 このような有機EL素子としては、例えば、低分子有機多層薄膜（例えば、Applied Physics Letters; vol. 51; pp. 913 (1987) 等参照）や共役高分子薄膜（例えば、Nature; vol. 347; pp. 539 (1990) 等参照）を用いて、低駆動電圧で青色から赤色までの多色発光を可能としたものが知られている。低分子有機化合物には、種々の色の光を発する色素が存在するため、当該色素を発光層として利用すれば、種々の色の光を発する有機EL素子を構成することが原理的には可能である。しかしながら、低分子有機化合物や $\pi$ 共役高分子化合物は、可視光域より短い波長の光を得るのに吸収エネルギーまたはバンドギャップを大きくする必要があるので、電極や他の有機層からの電子や正孔の注入などが非常に困難であったり、注入されたキャリアの輸送特性が劣悪であったりしていた。

【0004】 そこで、特開平9-202878号公報等では、新たな有機EL素子用の発光材料として、近紫外域や紫外域で大きな発光量子収率を示すと共に半導体的電子物性を有するシリコン重合体のポリシランを検討し、代表的なポリシランの一つであるポリメチルフェニルシランを用いた有機EL素子を提案している。この有機EL素子は、電極から注入されたキャリアの再結合により生成した擬一次元励起子からの発光に基づいて近紫外や紫外の波長帯域で発光し、そのELが270K以下の温度で350nm付近に急峻なピークを示すことが確認されている。しかしながら、この有機EL素子は、350nm付近での発光体の外部量子効率（電気-光変換効率）が $10^{-5} \sim 10^{-6}\%$  (Photons/Electron) と低いだけでなく、室温下でのELが可視領域の約550nmでブロードなピークしか示さなかった。

【0005】 そのため、特開平11-26159号公報等では、下記の化学式で表されるポリシランを用いることにより、そのELが室温下で400nm付近に急峻なピークを示すことができる有機EL素子を提案している。

## 【0006】

## 【化2】



【0007】なお、 $n$ は1以上の正数であり、 $R_1$  および  $R_2$  は水素、アルキル基、アルコキシ基である。ただし、 $R_1$  と  $R_2$  とが同時に水素であることはない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特開平11-26159号公報で提案されている上記化学式で表されるポリシランを利用した有機EL素子においては、そのポリシランの分子量によって、高外部量子効率や低閾値電圧などの各種特性に差異を生じてしまっていた。

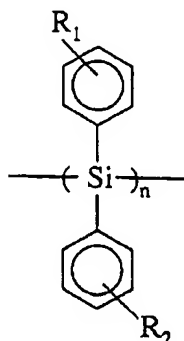
【0009】このようなことから、本発明は、高外部量子効率や低閾値電圧などの各種特性を高再現性で発現させることができる発光材料およびこれを利用するEL素子を提供することを目的とした。

【0010】

【課題を解決するための手段】前述した課題を解決するための、本発明による発光材料は、下記の化学式で表される構造を有すると共に、数平均分子量が8000以下の成分を主成分としていることを特徴とする発光材料。

【0011】

【化3】



【0012】なお、 $n$ は1以上の正数であり、 $R_1$  および  $R_2$  は水素、アルキル基、アルコキシ基を示す。ただし、 $R_1$  と  $R_2$  とが同時に水素であることはない。

【0013】上述した発光材料において、数平均分子量が8000以下の成分を70%以上含有していることを特徴とする。

【0014】また、前述した課題を解決するための、本

発明による電界発光素子は、正孔注入電極と、電子注入電極と、前記正孔注入電極と前記電子注入電極との間に設けられる発光層とを備えてなる電界発光素子において、前記発光層が上述した発光材料からなることを特徴とする。

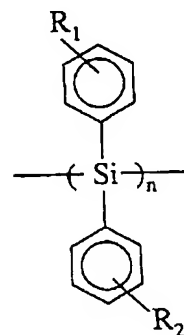
【0015】

【発明の実施の形態】本発明による発光材料およびこれを利用する電界発光素子の実施の形態を図1を用いて説明する。なお、図1は、その電界発光素子の概略構成図である。

【0016】図1に示すように、石英やサファイアなどのように短波長の紫外光をできるだけ透過する透明な基板1上には、仕事関数の大きい金属や合金や電気伝導性化合物やこれらの混合物などからなる正孔注入電極2が積層されている。正孔注入電極2上には、下記の化学式で表される構造を有すると共に、数平均分子量が8000以下の成分を主成分とした（好ましくは70%以上含有している）発光材料からなる発光層3が積層されている。この発光層3上には、仕事関数の小さい金属や合金や電気伝導性化合物やこれらの混合物などからなる電子注入電極4が積層されている。

【0017】

【化4】



【0018】なお、 $n$ は1以上の正数であり、 $R_1$  および  $R_2$  は水素、アルキル基、アルコキシ基を示す。ただし、 $R_1$  と  $R_2$  とが同時に水素であることはない。

【0019】ここで、上記アルキル基および上記アルコキシ基は、上記化学式で表される構造を有するポリシランに溶解性を与えるものであれば特に限定されることはない。アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基などのような直鎖構造のアルキル基や、イソプロピル基、イソブチル基、ターブチル基、ネオペンチル基などのようなブロピル基よりも炭素数の多い分岐構造のアルキル基などが挙げられる。また、アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペントキシ基、ヘキソキシ基などのような直鎖構造のアルコキシ基や、イソプロポキシ基、イソブトキシ基、ターブトキシ基、ネオペントキシ基などのようなブ

ロボキシ基よりも炭素数の多い分岐構造のアルコキシ基が挙げられる。上述したアルキル基やアルコキシ基の炭素数は、特に限定されることはないが、できれば6以下であることが望ましい。

【0020】このような有機電界発光（有機EL）素子においては、発光層3が上記化学式で表される構造を有すると共に、8000以下の数平均分子量を主成分としているので、高外部量子効率や低閾値電圧などの各種特性を高再現性で発現させることができる。

【0021】すなわち、先にも説明したように、発光層3は、同一の化学構造であっても、その分子量により機能発現に大きな差異を生じてしまう。なぜなら、分子量の違いによって、発光層3の成膜性（膜厚）に差異を生じやすく、また、同じ膜厚の発光層3であっても、膜中に存在する末端基の密度に差異を生じてしまうため、キャリアの注入、輸送、再結合過程等のEL量子収率を支配する因子が大きく影響を受けてしまうからである。

【0022】そこで、発光層3を構成する発光材料の分子量と各種特性との関係を詳細に検討した結果、上述した組成であれば、有機EL素子の発光層3として十分な強度を有して最も大きな発光効率を示すことを見い出すことができた。

【0023】なお、上記化学式で表される構造の発光材料の分子量分布は、その作製時の重合温度、重合時間、重合触媒濃度等の調整や、作製されたポリマの低分子量成分と高分子量成分との混合、ポリマの分別再沈殿等を調整することにより、任意に設定することができる。

【0024】

【実施例】本発明による発光材料およびこれを利用するEL素子の実施例を以下に説明するが、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。

【0025】〔発光材料の作製〕公知の方法（例えば、Journal of Polymer Science, Part C; vol.25; pp.321(1987)等参照）に基づき、重合触媒であるダイグライムの添加量を変化させることにより、分子量分布の異なる四タイプのポリビス $p$ - $n$ -ブチルフェニルシラン（PBPS）の発光材料1～4を作製した。このようにして作製した各発光材料1～4のポリスチレン換算の微分分子量分布および積分分子量分布を図2～5にそれぞれ示す。なお、発光材料1～4は、低分子量成分および高分子量成分にそれぞれピークを示した。

【0026】〔発光材料の発光スペクトルの測定〕発光材料1～4のトルエン溶液からのスピンコート法により、石英基板上に発光材料1～4からなる薄膜をそれぞれ形成し、これら薄膜の室温下における発光スペクトルを測定した。その結果を図6に示す。図6からわかるように、発光材料1～4において、近紫外帯（400nm）付近から発光を観測することができ、発光スペクトルの顕著な分子量依存性が認められなかった。なお、この急峻なピークは、ポリシラン主鎖に非局在化した励起

子に基づくものである。

【0027】〔有機EL素子の作製〕石英製の基板上にインジウム-錫-酸化物からなる正孔注入電極（厚さ：100nm）を形成した後、界面活性剤中で洗浄（30分）してイオン交換水で濯ぎ、アセトン中およびエタノール中でそれぞれ超音波洗浄（30分）した後、真空乾燥（200℃×2時間）する。次に、室温まで冷却した後、前記発光材料1～4のトルエン溶液からのスピンコート法により、上記正孔注入電極上に発光層（厚さ：250～350nm）をそれぞれ成膜した。続いて、真空蒸着装置により、各発光層上にアルミニウムを真空蒸着（ $4 \times 10^{-6}$  Torr）して電子注入電極（厚さ：1000nm）を積層することにより、有機EL素子1～4をそれぞれ作製した。

【0028】〔有機EL素子のELスペクトルの測定〕上記有機EL素子1～4をヘリウム雰囲気下の試料室に載置し、電圧を印加して、分光器および液体窒素冷却電荷結合素子を用いることにより、ELスペクトルを測定した。その結果を図7に示す。図7からわかるように、上記有機EL素子1～4において、前述した発光スペクトルとよく一致するELスペクトルを観測することができ、ELスペクトルの顕著な分子量依存性が認められなかった。

【0029】〔有機EL素子の電流-電圧-EL強度特性〕上記各有機EL素子1～4に対して、ソースメジャーユニットにより印加電圧を走査し、光電子倍增管を用いてEL強度をモニタすることにより、駆動電流密度に対するEL強度をそれぞれ測定した。その結果を図8に示す。図8からわかるように、各有機EL素子1～4のうち、有機EL素子4（数平均分子量8000以下の成分を70%以上含有する発光素子4を発光層に用いたもの）が、ELの閾値電流密度が最も小さく、同じ駆動電流密度におけるEL強度が最も大きかった。この有機EL素子4の外部量子効率をフォトダイオードより求めたところ、0.1%（Photons/Electron）以上の値となった。一方、印加電界強度に対するEL強度を図9に示す。図9からわかるように、各有機EL素子1～4のうち、有機EL素子4が、ELの閾値電界強度が最も小さく、同じ印加電界強度におけるEL強度が最も強かった。

【0030】〔実施例〕分子量分布の異なるPBPSを混合することにより、数平均分子量8000以下の成分を70%以上含有するPBPSの発光材料5を作製した。この発光材料5のポリスチレン換算の微分分子量分布および積分分子量分布を図10に示す。この発光材料5を用いて、上述と同様にして有機EL素子5を作製した後、上述と同様にして、当該有機EL素子5のELスペクトル、電流-電圧-EL強度特性をそれぞれ測定した。この有機EL素子5においても、室温で発光スペクトルとよく一致するELスペクトルが観測された。ま



た、この有機EL素子5の駆動電流密度とEL強度との関係を図11に示す。図11からわかるように、前記有機EL素子4の場合と極めてよく一致する駆動電流密度－EL強度特性が観測され、0.1% (Photons/Electron) 以上の外部量子効率が達成された。また、この有機EL素子5の印加電界強度とEL強度との関係においても、前記有機EL素子4の場合と極めてよく一致する印加電界強度－EL強度特性を観測することができた。

【0031】

【発明の効果】本発明による発光材料は、前述した化学式で表される構造を有すると共に、数平均分子量が8000以下の成分を主成分としているので、高外部量子効率や低閾値電圧などの各種特性を高再現性で発現させることができる。

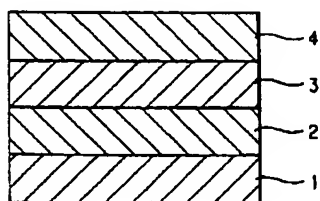
【0032】また、数平均分子量が8000以下の成分を70%以上含有していれば、上述した効果をより確実に得ることができる。

【0033】本発明による電界発光素子は、正孔注入電極と、電子注入電極と、前記正孔注入電極と前記電子注入電極との間に設けられる発光層とを備えてなる電界発光素子において、前記発光層が上述した発光材料からなるので、高外部量子効率や低閾値電圧などの各種特性を高再現性で発現させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による電界発光素子の実施の形態の概略構成図である。

【図1】



【図2】発光材料1のポリスチレン換算の微分分子量分布および積分分子量分布を表すグラフである。

【図3】発光材料2のポリスチレン換算の微分分子量分布および積分分子量分布を表すグラフである。

【図4】発光材料3のポリスチレン換算の微分分子量分布および積分分子量分布を表すグラフである。

【図5】発光材料4のポリスチレン換算の微分分子量分布および積分分子量分布を表すグラフである。

【図6】発光材料1～4からなる薄膜の室温下における発光スペクトルを表すグラフである。

【図7】有機EL素子1～4のELスペクトルを表すグラフである。

【図8】有機EL素子1～4の駆動電流密度に対するEL強度を表すグラフである。

【図9】有機EL素子1～4の印加電界強度に対するEL強度を表すグラフである。

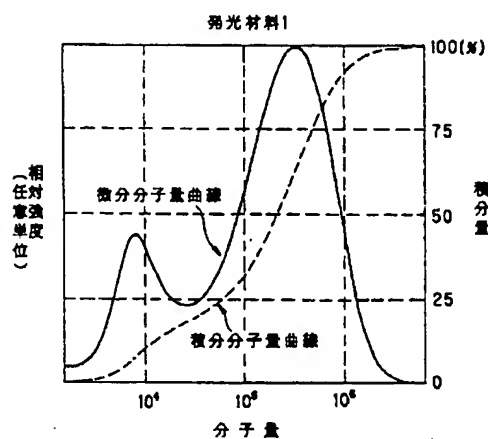
【図10】発光材料5のポリスチレン換算の微分分子量分布および積分分子量分布を表すグラフである。

【図11】有機EL素子5の駆動電流密度に対するEL強度を表すグラフである。

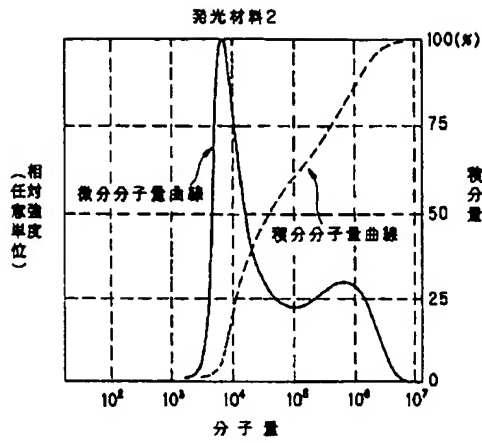
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 正孔注入電極
- 3 発光層
- 4 電子注入電極

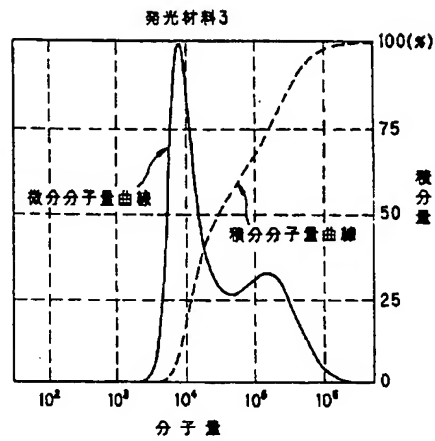
【図2】



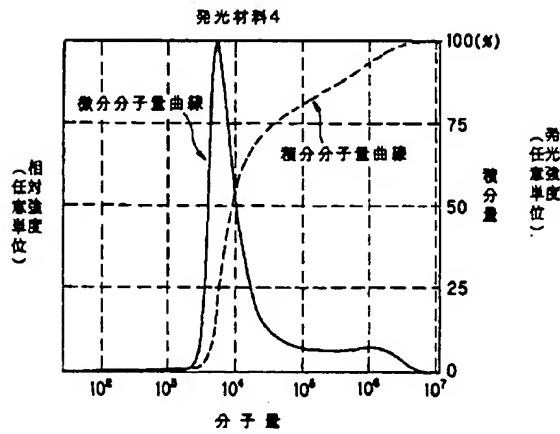
【圖3】



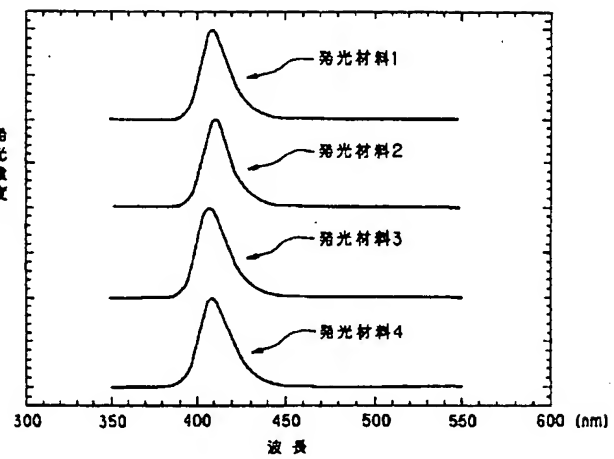
【圖4】



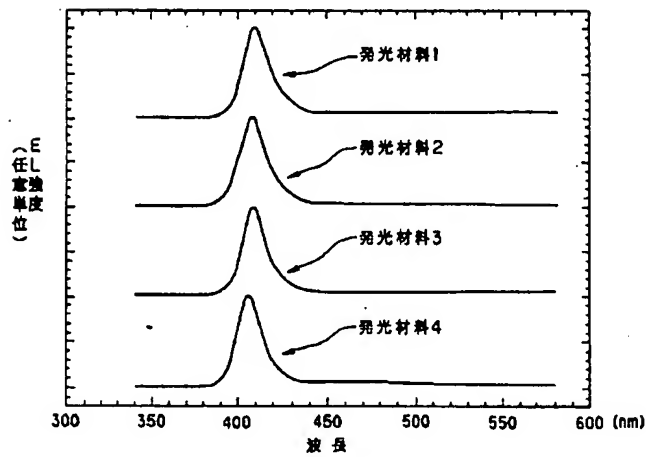
【圖5】



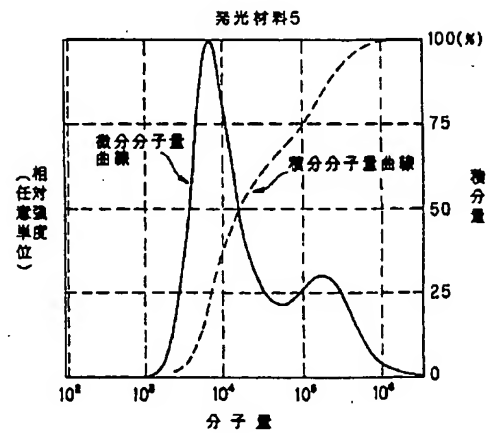
【圖6】



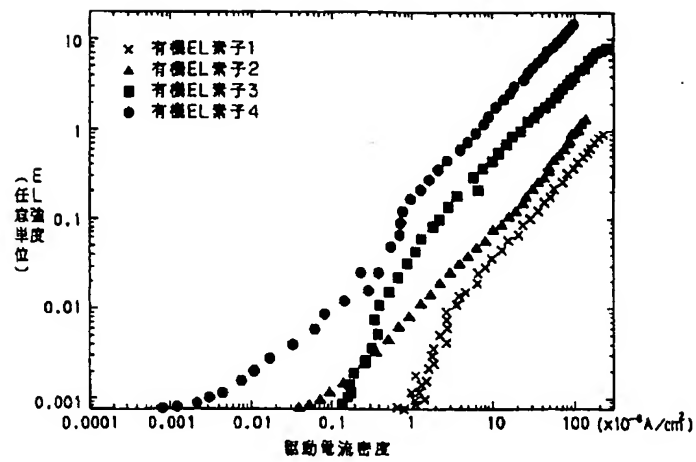
【圖7】



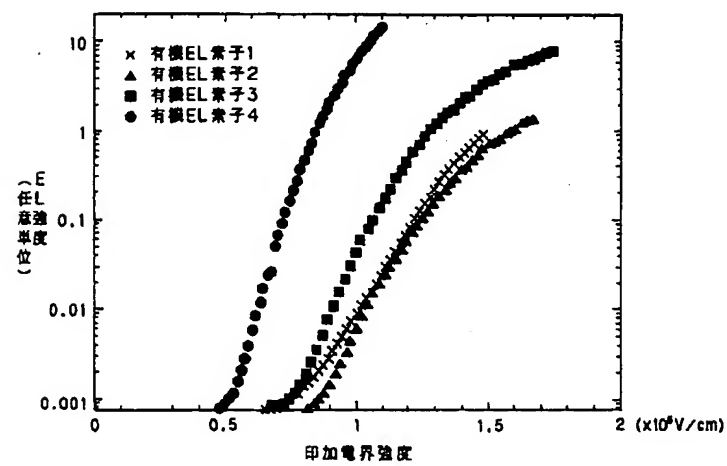
【圖10】



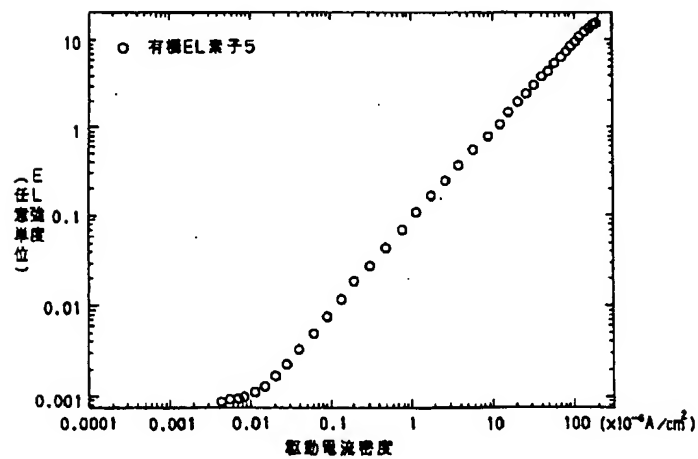
【図8】



【図9】



【図11】



フロントページの続き

(72) 発明者 古川 一晚

東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日  
本電信電話株式会社内

Fターム(参考) 3K007 AB03 AB04 CA00 CB01 DA01  
DB03 EB01